

Système de bouchage avec contrôle d'effraction thermochrome

5 Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne un système de bouchage muni d'un moyen de contrôle d'effraction, dont la couleur est modifiée irréversiblement lors d'une élévation de température du système de bouchage au-delà d'une température seuil. L'invention concerne également le procédé de fabrication dudit système de bouchage. En outre,
10 l'invention concerne un procédé de contrôle d'effraction par la chaleur d'un système de bouchage, ainsi que les récipients munis dudit système de bouchage.

Description de l'état de la technique

[0002] Afin de protéger le contenu de récipients, de type bouteilles par exemple,
15 contenant de l'eau ou tout autre liquide, contre des tentatives d'incorporation de corps étrangers ou de substitution de leur contenu, des systèmes de protection ont été mis en place depuis de nombreuses années et sont déjà largement utilisés industriellement. Les systèmes les plus couramment utilisés se caractérisent par un système de bouchage présentant une collerette d'inviolabilité reliée au bouchon par
20 des pontets. Dévisser le bouchon entraîne la rupture inévitable et définitive de ces pontets, laquelle met en évidence l'ouverture de la bouteille.

[0003] Toutefois, il apparaît qu'il est possible d'ôter le système de bouchage dans son intégralité (bouchon et collerette) en le chauffant jusqu'à la température de ramollissement de la matière plastique constitutive du système de bouchage, sans
25 casser les pontets, puis de replacer l'ensemble du système de bouchage sur le récipient. En refroidissant, le système de bouchage reprend sa place et retrouve sa fonction, sans avoir subi de dommage visible. Une effraction du récipient opérée sur le système de bouchage est donc possible, sans que celle-ci ne laisse de traces. La protection conférée par de tels systèmes de protection, n'est donc pas totale.

30 [0004] Par ailleurs, la littérature fournit des exemples de systèmes de protection permettant de mettre en évidence une effraction ou une tentative d'effraction par élévation de la température. Ces systèmes de protection sont essentiellement de trois types.

[0005] Il peut s'agir tout d'abord de films multicouches intégrés le plus souvent à des étiquettes, lesquelles, si l'on essaie de les enlever en chauffant l'adhésif, sont conçues de telle sorte qu'une délamination irréversible de certaines couches, telle que décrite dans les brevets US 5,683,774 et US 5,510,171, se produit. Ces films multicouches peuvent également être collés sur un col de bouteille et contenir une couche thermochrome comme cela est décrit dans le brevet US 4,733,786.

[0006] Il peut également s'agir d'un film opaque qui devient transparent, et ce, de façon irréversible lorsqu'il est chauffé au-delà d'une certaine température, comme décrit dans les brevets US 5,660,925 et US 4,407,443.

[0007] Enfin, un matériau thermochrome peut être incorporé dans un système de protection de type étiquette par exemple, le plus souvent en tant que composant d'une encre, tel que cela est décrit dans les brevets US-A-2001/0022280, US 5,407,277, GB 2 374 583, GB 2 334 092 et EP 0 837 011.

[0008] Le brevet US 2003/0127416 décrit un bouchon changeant de couleur de façon réversible ou non dans la gamme de température comprise entre -25°C et 85°C . Le composé thermochrome est en contact avec le matériau plastique ou bien encore mélangé dans la matière plastique. Dans le cas de l'incorporation du thermochrome dans le thermoplastique, aucune référence n'est faite quant à la nécessité de l'inactivité du thermochrome durant la phase d'incorporation dans la matrice thermoplastique afin d'éviter l'apparition d'une couleur non souhaitée durant l'élaboration du bouchon.

[0009] Toutefois, ce document ne fait aucune référence au principe de changement de couleur de manière irréversible comme moyen de protection. Le changement de couleur (indiqué comme étant de préférence réversible) est indiqué comme produisant un effet attractif d'un point de vue commercial. En outre, seules quelques substances thermochromes sont mentionnées et elles ne peuvent convenir pour la présente invention dans la mesure où elles ne sont pas inactives durant toutes les étapes d'élaboration du système de bouchage.

[0010] Le brevet WO 87/06692, et son correspondant US 5,085,801, divulgue un indicateur de température utilisant un composé thermochrome changeant de couleur irréversiblement avec la température. Ce composé est incorporé dans une matrice thermoplastique et l'ensemble est mis sous forme de film thermoplastique. Le but de ces films thermoplastiques thermochromes est de pouvoir s'assurer qu'une denrée

périssable (alimentaire, pharmaceutique ou autre, placée dans un emballage comportant l'édit film) congelée ou surgelée n'a pas été soumise à une élévation de température, jusqu'à son point de décongélation.

5 [0011] Cet art antérieur ne divulgue ni ne suggère l'utilisation d'un composé thermochrome comme indicateur d'effraction par exposition à la chaleur, notamment par exposition à une température correspondant à celle du ramollissement de la matière thermoplastique. En outre, seule l'utilisation dans des films est envisagée, et rien ne suggère dans ce document l'incorporation d'un composé thermochrome dans des matrices thermoplastiques destinées à être moulées.

10 [0012] Les brevets US 6,607,744, US 2003/0143188, US 2003/0103905 et WO 02/00920 divulguent des aliments ou des matériaux d'emballage en contact avec des aliments, dont la couleur peut être modifiée sous l'action d'un paramètre extérieur tel que la température. L'incorporation du thermochrome dans le matériau d'emballage est également proposée et tous les exemples sont relatifs à l'incorporation du
15 thermochrome dans ou sur l'aliment ou encore sur le matériau d'emballage, celui-ci devant être en contact avec l'aliment de façon à ce que le changement de couleur de l'emballage indique que l'aliment a été porté à une température inadéquate.

[0013] Cette problématique est tout à fait différente de celle de la présente invention où le contact aliment-bouchon n'est nécessaire en aucune façon : un des
20 objets de la présente invention est de fournir un moyen de contrôle de la température à laquelle est porté le bouchon et non pas de la température à laquelle est porté le contenu.

[0014] Une autre différence majeure réside dans le fait que le changement de couleur décrit dans l'art antérieur n'est que surfacique, alors que, dans la présente
25 invention, le changement de couleur intervient dans la masse du système de bouchage. Aucune indication ni suggestion n'est faite quant à la nature du matériau d'emballage ni sur le procédé d'incorporation de l'élément thermochrome dans l'édit matériau d'emballage.

[0015] Il n'existe dans l'art antérieur aucune référence quant à l'incorporation dans
30 un système de bouchage d'un pigment thermochrome comme indicateur d'effraction. Le contrôle d'effraction par élévation de la température jusqu'à la température de ramollissement dudit système de bouchage n'a été jusqu'à présent ni évoqué ni suggéré dans l'art antérieur.

[0016] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à fournir un système de bouchage comprenant un moyen de contrôle visuel d'effraction ou tentative d'effraction causée par une élévation de la température dudit système de bouchage au-delà d'une température seuil.

5 [0017] Un autre objectif de la présente invention consiste à fournir un système de bouchage comprenant d'une part au moins un moyen mécanique de contrôle d'effraction et d'autre part un moyen de contrôle visuel d'une effraction ou tentative d'effraction causée par une élévation de la température dudit système de bouchage, ledit moyen de contrôle visuel étant matérialisé par un changement de couleur
10 irréversible dudit système de bouchage au-delà d'une température seuil, correspondante à la température minimale théorique à laquelle l'effraction peut être effectuée sans avoir d'effets sur le moyen mécanique de contrôle d'effraction.

[0018] Ces objectifs, et d'autres encore qui seront mis en évidence dans l'exposé qui suit, sont atteints en totalité ou en partie grâce à la présente invention décrite en
15 détail ci-dessous.

[0019] Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord un système de bouchage avec moyen de contrôle thermochrome permettant de mettre en évidence que ledit système de bouchage, essentiellement en matériau thermoplastique, a été porté à une température inhabituelle et a donc subi une effraction ou une tentative d'effraction.

20 [0020] L'invention concerne donc un système de bouchage, d'une bouteille ou de tout autre récipient, avec moyen de contrôle d'effraction thermochrome, dont la couleur est susceptible d'être modifiée irréversiblement en cas d'élévation de la température d'au moins une partie du système de bouchage au voisinage proche ou au-delà d'une température seuil.

25 [0021] Le changement irréversible de couleur d'un système de bouchage essentiellement constitué d'une matrice thermoplastique, après exposition d'au moins une partie dudit système de bouchage au voisinage proche de, ou au-delà d'une température seuil, est obtenu par incorporation dans ladite matrice thermoplastique d'au moins un matériau thermochrome.

30 [0022] Par les termes "au voisinage proche de ou au-delà d'une température seuil", on entend que le système de bouchage est exposé, en totalité ou en une ou plusieurs parties, à une température au moins égale à la température à laquelle le matériau thermochrome subit la ou les transformations chimiques et/ou physico-

chimiques, produisant le changement ou l'apparition de la couleur dudit matériau thermochrome (température de "virage" ou température "seuil" dans la suite de la description).

5 [0023] Cette température de virage, peut dépendre, pour un matériau thermochrome donné, de son environnement immédiat, tel que nature de la matrice polymère, présence de charges, d'autres matériaux thermochromes, etc.

[0024] Le changement de couleur d'un matériau thermochrome peut être dû à plusieurs phénomènes, tels que :

- la décomposition d'un composé, tel qu'un colorant qui perd sa couleur
10 lorsqu'il est chauffé au-dessus de sa température de décomposition, comme décrit par exemple dans le brevet US 4,756,758.

- une réaction entre plusieurs composés mettant en jeu un sel d'argent organique oxydant et un réducteur pour le sel, tel que décrit dans le brevet
15 US 6,113,857, ou encore un matériau chromogène donneur d'électrons et une résine polymère acceptrice d'électrons, comme décrit dans le brevet US 5,340,537, réaction dont l'un des réactifs avant réaction est coloré ou bien forme un composé lui-même coloré.

- un changement d'état d'un composé : la fusion d'un composé acétylénique peut le rendre actif vis-à-vis d'une élévation de la température, ce qui
20 permet une fixation de la couleur telle que décrite dans les brevets US-A-2003/0103905, US-A-2003/0143188, WO 02/00920, US-A-2001/10046451, US 6,607,744, US 5,918,981, US 5,731,112, US 5,481,002, US 5,085,801, WO 87/06692, US 4,228,126 ou un traitement thermique adéquat peut amener un cristal liquide cholestérique dont la couleur dépend de la température à conserver
25 irréversiblement une certaine couleur tel que décrit dans le brevet US 4,859,360.

- ou encore, à partir d'un ou de plusieurs composés, la génération de molécules qui vont réagir sur un autre composé responsable de la couleur (composé chromogène) induisant ainsi le changement de couleur irréversible, telle que décrite dans les brevets US 5,667,943 et US 5,401,619 : une résine phénol-formaldéhyde peut
30 ainsi réticuler lorsqu'elle est chauffée, ce qui entraîne par condensation la perte d'une molécule d'eau qui va alors interagir avec un colorant chimochrome et donc modifier la couleur, comme décrit par exemple dans le brevet US 5,990,199.

[0025] Dans la présente invention, le matériau thermochrome (ou le "pigment thermochrome" ou plus simplement le "thermochrome" dans la suite du présent exposé) est incorporé dans la matrice thermoplastique. Cette étape d'incorporation étant réalisée à une température bien supérieure à la température de virage du thermochrome, celui-ci doit être impérativement inactif durant toutes les étapes d'élaboration du système de bouchage afin qu'aucun changement de couleur ne survienne durant la phase d'élaboration du système de bouchage. Il doit ensuite être rendu actif lors d'une étape ultérieure.

[0026] Un matériau thermochrome, initialement inactif vis-à-vis de la température, est ainsi incorporé à la matrice thermoplastique constitutive du système de bouchage. Après élaboration du système de bouchage, le composé thermochrome est rendu actif vis-à-vis d'une élévation de température. Un changement de couleur irréversible du système de bouchage permet de mettre en évidence toute tentative d'effraction par élévation de température du système de bouchage afin de pouvoir l'ôter et le remettre sans laisser de trace.

[0027] On sait que la couleur d'un objet est associée non seulement à l'objet lui-même mais également au triplet : source de lumière, objet, observateur. La colorimétrie définit des illuminants normalisés et des observateurs standards ainsi que certaines représentations permettant de quantifier la notion de couleur telle que les systèmes CIE 1931 ou CIE 1976 (CIELAB), créés par la commission internationale de l'éclairage chargée de la normalisation pour l'éclairage, la couleur ou la colorimétrie.

[0028] Dans la présente invention, on se référera donc à ces systèmes pour définir la couleur non seulement par la longueur d'onde dominante (teinte ou tonalité chromatique) mais aussi par la luminance (clarté) et la pureté chromatique (saturation), la modification de couleur étant associée à toute modification de l'un ou de plusieurs de ces trois paramètres conduisant à une différence de perception par tout moyen approprié, tel que l'œil, mesure électronique ou autre, ou encore une combinaison de ces moyens.

[0029] De manière préférée, la différence de perception sera visible à l'œil nu, ceci n'excluant pas toutefois l'usage concomitant d'un appareil électronique et/ou d'une source de lumière naturelle ou artificielle, se substituant à l'œil ou permettant à l'œil de mettre en évidence le changement de couleur du système de bouchage.

[0030] On s'intéressera préférentiellement à des fortes modifications de couleur avant et après chauffage au voisinage proche de ou au-delà de la température seuil. Les termes "fortes modifications" indiquent des modifications immédiatement identifiables par l'utilisateur, par exemple par le consommateur, dans le cas de
5 bouteilles commercialisées avec le système de bouchage thermochrome de la présente invention.

[0031] Comme indiqué plus haut, le changement irréversible de couleur aux environs ou au-dessus d'une température seuil est obtenu par incorporation dans la matrice thermoplastique d'un matériau thermochrome. Ce matériau thermochrome
10 peut être un matériau initialement incolore ou coloré, mais inactif vis-à-vis de la température avant une étape spécifique d'activation. Durant les phases d'incorporation dans la matière plastique et d'élaboration du système de bouchage, le matériau est maintenu dans sa configuration inactive, puis rendu actif vis-à-vis d'un changement de température après élaboration du système de bouchage.

[0032] Le pigment thermochrome est choisi parmi ceux donnant lieu à un
15 changement de couleur irréversible.

[0033] Parmi les composés thermochromes pouvant être utilisés, une catégorie particulièrement intéressante est constituée par les composés diacétyléniques. En effet, certains dérivés diacétyléniques ont la caractéristique de polymériser dans l'état
20 solide, généralement par un effet thermique ou par une exposition à une radiation à haute énergie (UV, rayons X ou gamma, électrons lents).

[0034] Le monomère est généralement incolore mais absorbe fortement dans l'ultraviolet (UV). Une couleur intense apparaît durant la polymérisation. En général, il est considéré que cette couleur est due à la forte délocalisation des électrons π le long
25 de la chaîne du polymère du fait d'un recouvrement des orbitales π des atomes de carbone.

[0035] Durant une élévation de température, la fusion des groupements latéraux de la chaîne de polydiacétylène lui confère un degré de mobilité. Cela entraîne une perte de la planéité et donc une réduction de la longueur de conjugaison, ce qui
30 modifie fortement le spectre d'absorption.

[0036] Selon la nature du monomère de base, la température de virage du thermochrome peut être abaissée ou au contraire élevée. De la même façon, le changement de couleur peut être réversible ou irréversible. Les groupements amides

donnent lieu à l'établissement de liaisons hydrogènes entre les chaînes adjacentes ce qui a pour effet d'augmenter la température de la transition thermochrome et de favoriser la réversibilité du changement de couleur. Inversement, les liaisons esters donnent lieu à l'établissement de liaisons intermoléculaires faibles, ce qui a pour effet de diminuer la température de virage. Le changement de couleur, qui correspond à une diminution de l'ordre du polymère, est alors irréversible.

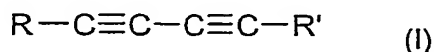
[0037] Comme décrit plus loin, et selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le pigment thermochrome est incorporé dans la matrice polymère fondue destinée à former le système de bouchage. La température de fusion de la matrice polymère étant généralement bien supérieure à la température de changement de couleur du thermochrome, il est nécessaire que le thermochrome soit inactivé lors du procédé d'incorporation, puis activé, après refroidissement de la matrice polymère.

[0038] L'activation du thermochrome peut être opérée par tout moyen connu en soi, et à pour effet de rendre le thermochrome, seulement après cette étape d'activation, sensible à la chaleur, et plus particulièrement d'induire un changement de couleur, comme défini plus haut, au voisinage proche de ou au-delà d'une température seuil.

[0039] Après incorporation du thermochrome dans le système de bouchage, une étape d'activation est par conséquent nécessaire afin de générer une couleur, laquelle sera modifiée lors d'une élévation de température au-dessus d'une valeur limite, visualisant ainsi l'effraction ou la tentative d'effraction.

[0040] Selon une autre modalité de l'invention, l'étape d'activation ne génère aucune couleur du thermochrome, l'élévation de température au dessus d'une valeur limite faisant alors apparaître une couleur, visualisant ainsi l'effraction ou la tentative d'effraction.

[0041] Comme indiqué précédemment, une catégorie particulièrement intéressante de matériaux thermochromes pouvant être utilisés est celle des monomères polyacétyléniques, de préférence diacétyléniques. Certains monomères diacétyléniques sont par exemple décrits dans les brevets US 5,731,112 et US 4,228,126. Plus particulièrement, certains de ces monomères répondent à la formule générale (I) :



dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, saturée ou totalement ou

partiellement insaturée, éventuellement interrompue et/ou comportant à son extrémité un ou plusieurs cycles, hétérocycles et hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et soufre, ces hétéroatomes, qui peuvent être liés entre eux, formant éventuellement des groupes ou fonctionnalités, telles que par exemple, ester, amide, éther, carboxy, hydroxy, amine, etc. En outre R et R' peuvent former ensemble un cycle avec les
5 atomes de carbone qui les portent.

[0042] Il n'existe pas de limitation particulière quant à la nature des composés de formule (I) utilisables dans le cadre de la présente invention. Cependant, pour l'utilisation spécifiquement revendiquée, le choix du composé thermochrome sera
10 guidé par le fait que celui-ci doit pouvoir être activable, posséder une température de virage, c'est-à-dire une température de changement de couleur, voisine de la température d'effraction, et enfin présenter un changement de couleur irréversible au voisinage proche ou au-delà de la température de virage.

[0043] L'étape d'activation correspond dans ce cas à une polymérisation des monomères. Sous l'effet de la chaleur, au voisinage proche de ou au-delà d'une
15 température seuil, le polymérisat subit une modification de sa conformation, conduisant au changement de sa couleur d'origine. De tels composés sont déjà largement décrits, par exemple dans le brevet US 5,085,801. On préfère les composés répondant à la formule (I) ci-dessus, dans laquelle R et R' ne sont jamais simultanément des
20 groupements alkyle, que ceux-ci soient identiques ou différents (symétriques ou asymétriques).

[0044] D'un intérêt particulier sont les monomères donnant lieu, après activation, par exemple par irradiation, à la formation d'un polymère de couleur bleue, comme les diacétylènes dénommés dans ce qui suit Tc et Pc.

[0045] Pc est l'acide pentacos-10,12-diynoïque (point de fusion 62-63°C) décrit par exemple dans *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 12455-12461, et disponible chez
25 Farchan Laboratories.

[0046] Tc est l'acide tricos-10,12-diynoïque (point de fusion 54-56°C) décrit par exemple dans *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 9231-9236, et disponible chez GFS
30 Chemicals.

[0047] Les polymères formés à partir de ces monomères présentent une couleur bleue après irradiation puis virent au rose, voire au rouge, après chauffage au-delà de la température seuil.

[0048] D'autres monomères diacétyléniques intéressants sont les uréthanes obtenus par réaction d'un isocyanate sur un diol, comme les diacétylènes dénommés dans ce qui suit Ma01 et Ma02. Les dénominations et points de fusion (Tf) de ces deux substances sont respectivement :

- 5 • Ma01 : 2,4-hexadiyn-1,6-bis(n-hexyluréthane)
- Ma02 est un mélange du monomère Ma01 et du monomère 2,4-hexadiyn-1-hexyl-6-pentyluréthane en proportion molaire 90/10.

Le point de fusion (Tf) de chacun des deux monomères est de 84-85°C.

[0049] Les polymères formés à partir de ces monomères deviennent rouges après
10 irradiation et noirs après élévation de la température au-delà de la température seuil. Il est bien entendu possible d'utiliser des mélanges de ces composés en toutes proportions.

[0050] Le composé thermochrome constitué de monomères est donc introduit dans la matrice thermoplastique dans son état inactif, préférentiellement via la
15 réalisation d'un mélange maître. Après élaboration du système de bouchage dans lequel le pigment est incorporé à l'état cristallisé, celui-ci est soumis à une irradiation, par exemple aux moyens de rayons UV. Ceci constitue l'étape d'activation qui conduit à l'apparition d'une couleur. Le polymère formé est alors réactif vis-à-vis de la température (c'est-à-dire qu'une élévation de température au-delà d'une température
20 seuil entraîne son changement de couleur).

[0051] Lorsque le système de bouchage est chauffé au-delà de la température de virage du composé thermochrome, le changement de couleur a lieu en quelques secondes et préférentiellement en moins d'une seconde.

[0052] En cas d'effraction par élévation de température du système de bouchage
25 au-delà de la température seuil, le thermochrome activé change irréversiblement de couleur, ceci ayant pour effet direct que la couleur du système de bouchage est modifiée, ou encore une couleur apparaît, rendant ainsi visible, de manière irréversible toute effraction ou tentative d'effraction. La modification ou l'apparition irréversible de couleur du système de bouchage est conservée, même après retour à température
30 ambiante, permettant ainsi de mettre en évidence l'effraction.

[0053] Cette température de virage, qui doit être comprise comme la température seuil décrite précédemment, doit en principe correspondre à la température minimale à laquelle doit être chauffé le système de bouchage objet de l'invention pour le rendre

suffisamment malléable pour être retiré puis remis en place ultérieurement (ceci constituant l'effraction), sans toutefois provoquer un quelconque dommage audit système de bouchage.

5 [0054] Par "suffisamment malléable", on entend que le système de bouchage est ramolli de manière suffisante pour permettre le retrait total dudit système de bouchage et repositionnement de celui-ci, sans dégradation substantielle, et notamment sans dégradation visible, en particulier sans dégradation du système mécanique anti-effraction, tel que bague et pontets frangibles, éventuellement compris dans ledit système de bouchage.

10 [0055] Cette température minimale doit toutefois être suffisamment élevée pour éviter tout virage intempestif du thermochrome à température ambiante ou aux températures de stockage auxquelles le récipient muni dudit système de bouchage peut être soumis.

15 [0056] Il s'ensuit que le thermochrome devra être choisi et/ou adapté en fonction de la nature de la matrice polymère thermoplastique et des éventuels autres composants constitutifs du système de bouchage, de sorte que la température de virage corresponde essentiellement à la température minimale à la laquelle ledit système de bouchage devient suffisamment malléable de sorte qu'il peut être retiré et repositionné sans dégradation substantielle de celui-ci.

20 [0057] Le pigment thermochrome est avantageusement choisi de manière que la température de virage du pigment thermochrome et du matériau thermochrome constitué du pigment et du thermoplastique est comprise entre 50 et 100°C, avantageusement entre 60 et 100°C, et préférentiellement entre 60 et 70°C.

25 [0058] Tout composé diacétylénique cristallisé ou mélange de plusieurs composés diacétyléniques cristallisés, qui une fois polymérisé change de couleur de manière irréversible à une température comprise entre 50 et 100°C, avantageusement entre 60 et 100°C, et préférentiellement entre 60 et 70°C, peut ainsi être utilisé dans la présente invention.

30 [0059] En outre, et selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le pigment thermochrome sera choisi de telle sorte que le changement de couleur dudit pigment, et du matériau thermochrome constitué du pigment et du thermoplastique, opère sur une gamme de températures de 20°C, préférentiellement de 10°C, plus préférentiellement de 1 ou 2°C autour de la zone de virage.

[0060] Il est également avantageux, sans que cela soit toutefois nécessaire, que le changement de couleur du pigment thermochrome et du matériau thermochrome constitué du pigment et du thermoplastique opère en moins de 30 secondes, préférentiellement en moins d'une seconde, dans la gamme de températures de virage. Des durées plus longues sont toutefois envisageables, mais pourraient conduire à l'inefficacité totale du système de contrôle de l'effraction selon l'invention.

[0061] La quantité de pigment thermochrome dans le système de bouchage est avantageusement comprise entre 0,1 et 10% en poids et préférentiellement entre 0,2 et 1,5% en poids.

10 [0062] Selon la nature intrinsèque du composé thermochrome à l'état de monomère, en particulier dans le cas des diacétyléniques, il apparaît en règle générale que l'intensité de la couleur générée au cours de l'irradiation augmente avec la concentration en thermochrome dans la matrice polymère.

[0063] Bien entendu, il peut également être observé une augmentation de l'intensité de la couleur, lorsque l'intensité de l'irradiation augmente.

[0064] L'homme du métier sera à même d'adapter les concentrations en pigment et l'intensité d'irradiation lors de l'étape d'activation, selon l'intensité de couleur désirée dans le système de bouchage selon la présente invention.

[0065] Il convient toutefois de noter qu'en dessous de 0,1% en poids, la quantité de pigment thermochrome après activation peut s'avérer inappropriée pour générer une couleur suffisante ou un changement de couleur suffisant, à la suite d'une élévation de la température. D'autre part, une quantité de thermochrome supérieure à 10% en poids dans le système de bouchage peut éventuellement nuire aux propriétés de résistance mécanique, chimique et/ou physique du système de bouchage.

25 [0066] Dans le cas de certains monomères diacétyléniques, le changement de couleur est irréversible à condition de choisir la concentration en pigment de manière adéquate. Si la concentration en pigment est trop grande, typiquement de l'ordre de quelques pour cent, la polymérisation du monomère éventuellement non polymérisé lors de l'étape de génération de la couleur se poursuit à la lumière naturelle ce qui conduit à une atténuation de la couleur observée après chauffage. Pour les fortes concentrations en pigment, une possibilité consiste à ajouter au mélange constitué par la matière plastique et le pigment une substance inhibitrice de la polymérisation du monomère. Celle-ci est constituée par un composé tel qu'un « Hindered Amine Light

30

Stabilizer » (HALS) ou un absorbeur UV préférentiellement le Tinuvin P[®] fourni par Ciba Geigy, lequel a la particularité d'être agréé pour le contact avec les aliments et qui absorbe les rayons UV de la lumière naturelle empêchant ou minimisant considérablement la perte de couleur obtenue après chauffage.

5 **[0067]** Selon un mode de réalisation préféré, le constituant principal du système de bouchage de la présente invention est une matrice thermoplastique, bien que tout autre type de matrice polymère, dans laquelle peut être incorporé un pigment thermochrome, puisse être utilisée.

10 **[0068]** Il est toutefois important de s'assurer que la matrice thermoplastique, ou autre, est bien compatible avec le pigment thermochrome utilisé. On évitera ainsi d'utiliser des matrices avec lesquelles des phénomènes d'exsudation, de migration du pigment vers la surface peuvent être observés.

15 **[0069]** Dans de tels cas cependant, le pigment thermochrome peut par exemple être encapsulé préalablement à son incorporation dans la matrice thermoplastique afin d'éviter les phénomènes de migration définis ci-dessus. D'autres procédés encore, connus de l'homme du métier, peuvent être utilisés pour diminuer voire éliminer totalement tout effet de migration ou d'exsudation du pigment.

20 **[0070]** De tels procédés, y compris la technique d'encapsulation, peuvent également être avantageusement mis en œuvre lors de l'élaboration des systèmes de bouchage selon l'invention, lorsque le pigment choisi présente des problèmes de compatibilité alimentaire.

25 **[0071]** Plusieurs techniques d'encapsulation peuvent être mises en œuvre comme la coacervation utilisant de la gélatine comme milieu encapsulant, la polymérisation interfaciale ou encore la polymérisation *in situ*.

30 **[0072]** La matrice dans laquelle le système de bouchage défini précédemment est incorporé est avantageusement essentiellement constituée de polymère thermoplastique. Tout polymère thermoplastique et en particulier ceux habituellement utilisés pour fabriquer des systèmes de bouchage, tels que le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP), leurs copolymères, ainsi que les mélanges de ces polymères et/ou copolymères peuvent convenir. La matrice thermoplastique contient éventuellement tout type de charges usuellement utilisées pour le domaine d'application, comme par exemple un agent de recristallisation du composé thermochrome, agent de renforcement des propriétés mécaniques, pigment, agent anti-UV, plastifiant, etc. Des

exemples de matrices polymères et leurs caractéristiques sont donnés dans le tableau 1.

-- Tableau 1 --

<i>Matrice (Fournisseur)</i>	<i>Point de fusion Tf (°C)</i>	<i>Melt Flow Index (MFI)</i>
PE (Aldrich)	109 [93-112]	55
PE Rigidex® (BP Solvay)	124 [111-127]	11
PE Eltex® (BP Solvay)	126 [112-129]	2
PE Lacqtène® (Atofina)	112	7
PE Flexirène® (Polimeri)	128	22
PP Moplen (Basell)	164 [150-169]	12

5

[0073] Le système de bouchage avec contrôle d'effraction comprenant au moins un thermochrome, et tel qu'il vient d'être défini, peut en outre comprendre un ou plusieurs autres moyens de contrôle d'effraction "mécanique". Par moyen de contrôle d'effraction mécanique, on entend tout moyen connu en soi entraînant, après la première ouverture dudit système de bouchage, une dégradation mécanique irréversible du système de bouchage, attestant de l'ouverture dudit système. Avantageusement, cette dégradation mécanique n'entraîne pas de conséquence sur la fermeture du récipient muni du système de bouchage, mais permet simplement de constater une première ouverture.

10

[0074] Un tel moyen de contrôle d'effraction mécanique est par exemple constitué par un bouchon muni d'un pas de vis et relié à une bague par l'intermédiaire de pontets frangibles. Lors de la première ouverture du bouchon, l'action de dévissage entraîne la cassure des pontets, résultant en une désolidarisation irréversible d'une majorité ou de la totalité des pontets, attestant ainsi de l'ouverture du système de bouchage.

15

[0075] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un pigment thermochrome pour l'élaboration d'un système de bouchage tel qu'il vient d'être défini, ledit système de bouchage comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs moyens de contrôle d'effractions mécaniques.

20

[0076] Selon une troisième aspect, la présente invention concerne le procédé de préparation d'un système de bouchage tel que défini précédemment.

25

[0077] Le procédé selon l'invention comprend les étapes de :

- a) incorporation dans la matrice polymère constitutive dudit système de bouchage d'au moins un pigment thermochrome sous forme inactive ;
- b) mise en forme du système de bouchage ; et
- c) activation du pigment thermochrome.

5 [0078] Le monomère est généralement mélangé à chaud dans la matrice thermoplastique à une température $T_{\text{inclusion}}$ supérieure au point de fusion de la matrice. Cette température est donc dépendante de la nature même de la matrice polymère. À titre d'exemple, $T_{\text{inclusion}}$ est comprise entre 130 et 250°C et préférentiellement entre 160 et 190°C, dans le cas des matrices thermoplastiques.

10 [0079] Après incorporation du pigment thermochrome dans la matrice, le mélange est refroidi avant son utilisation.

[0080] Selon la nature du thermochrome, il peut s'avérer nécessaire de procéder à la cristallisation du pigment, avantageusement après mise en forme du système de bouchage.

15 [0081] En effet, dans le cas de l'utilisation d'un pigment de type monomère diacétylénique, le pigment thermochrome n'est réactif aux UV que dans sa forme cristallisée. Après l'élaboration du système de bouchage, qui s'effectue à une température supérieure à la température de fusion du pigment thermochrome, il est nécessaire de laisser au pigment le temps de recristalliser au sein de la matrice.

20 [0082] Le temps de recristallisation dépend de la concentration en pigment. Plus cette concentration est faible et plus le temps nécessaire à une recristallisation complète du pigment est long.

[0083] Le temps de recristallisation est en général compris entre quelques minutes et quelques jours.

25

[0084] En outre, de manière préférée, le ou les pigments thermochrome(s) sont tout d'abord incorporés dans un mélange maître, ledit mélange maître étant ensuite mélangé au matériau de base (matrice polymère constitutive du système de bouchage).

30 [0085] Après incorporation du pigment dans la matrice thermoplastique à la température $T_{\text{inclusion}}$ comme précédemment indiqué, celle-ci est refroidie et est éventuellement réduite en granulés pour la fabrication des systèmes de bouchage.

[0086] De même, tout mélange maître dans lequel a été incorporé un pigment thermochrome inactif peut être mis sous forme de granulés. Les granulés présentent notamment l'avantage d'une plus grande facilité de stockage, de manutention et d'utilisation.

5 **[0087]** Le mélange maître contenant le pigment thermochrome est mélangé au matériau de base. Le mélange ainsi formé est utilisé pour élaborer les systèmes de bouchage. Des techniques de mise en œuvre classiques et connues de l'homme du métier, telles que l'extrusion, l'injection, le moulage par injection, peuvent être utilisées. En règle générale, la température de mise en œuvre est supérieure à la température
10 de fusion des matrices thermoplastiques. Elle se situe entre par exemple entre 130°C et 250°C et typiquement entre 160°C et 190°C, dans le cas des matrices thermoplastiques.

[0088] Selon une variante, le pigment thermochrome peut également être incorporé dans une partie seulement du système de bouchage, celui-ci étant fabriqué
15 selon des procédés particuliers, tels que la bi-injection.

[0089] La Figure 1 représente le procédé d'incorporation de l'élément thermochrome revendiqué dans l'invention. À partir d'un matériau thermochrome spécifique, il est réalisé successivement le matériau de travail, le système de bouchage incolore (ou éventuellement déjà coloré), lequel peut ou non être rendu
20 coloré par activation du pigment, ce qui permet de détecter l'effraction par apparition ou modification de la couleur du système de bouchage lors d'une élévation de température au-delà d'une valeur seuil (chauffage).

[0090] Après élaboration du système de bouchage, une étape d'activation du pigment est nécessaire pour le rendre actif vis-à-vis d'un changement de température.

25 **[0091]** Tout procédé d'activation du pigment peut convenir, étant entendu que la nature du procédé d'activation ainsi que les paramètres du procédé d'activation peuvent varier en fonction de la nature et de la quantité du ou des pigment(s) thermochrome(s) incorporés dans la matrice polymère. Divers procédés d'activation sont connus et sont décrits dans l'art antérieur discuté plus haut dans la présente
30 description, comme par exemple la photopolymérisation à haute énergie.

[0092] Dans le cas de l'utilisation d'un monomère diacétylénique, le pigment thermochrome présent sous une forme cristallisée à l'intérieur de la matrice thermoplastique est irradié, ce qui entraîne la polymérisation du monomère et

génération d'une couleur. Le polymère ainsi formé est réactif vis-à-vis de la température.

[0093] L'activation du monomère se fait par exemple au moyen d'une irradiation UV dont la longueur d'onde et la puissance sont convenablement choisies.

5 **[0094]** Le rayonnement UV incident pénètre de façon inhomogène à travers l'épaisseur du thermoplastique. Il y a création d'un gradient UV qui conduit à un gradient de polymérisation au travers de l'épaisseur du thermoplastique. Il peut donc s'avérer nécessaire de réaliser une irradiation à des emplacements différents autour du thermoplastique, au moyen d'une ou plusieurs sources, simultanément ou
10 successivement.

[0095] Il n'existe aucune restriction quant à la nature du pigment, du moment que celui-ci présente une forme inactive lors de l'incorporation dans la matrice polymère, puisse être activé pour être rendu sensible à la chaleur (élévation de la température au-delà d'une valeur seuil) et présenter une couleur, après activation et exposition. à la
15 chaleur différente de sa couleur d'origine après activation. Par exemple, avant activation, le thermochrome peut être soit incolore soit déjà coloré, et être incolore ou encore présenter une couleur identique ou différente à la couleur précédant son activation.

[0096] Une autre possibilité consiste ainsi à utiliser un composé thermochrome coloré qui est initialement inactif vis-à-vis de la température. Comme cela est illustré
20 Figure 2, à partir de ce thermochrome, sont réalisés successivement le matériau de travail, le système de bouchage coloré, lequel est rendu actif vis-à-vis de la température par activation du pigment ce qui s'accompagne ou non d'un changement de couleur. En cas d'élévation de la température au-delà de la température seuil,
25 l'effraction est mise en évidence par la modification irréversible de la couleur du système de bouchage lors du chauffage.

[0097] La Figure 3 représente une variante du procédé de l'invention, dans lequel l'incorporation du pigment thermochrome dans le matériau de travail s'effectue par l'intermédiaire d'un mélange maître.

30 **[0098]** Dans le cas particulier des pigments thermochromes de type diacétylénique, les différentes étapes du procédé d'incorporation du pigment thermochrome dans le système de bouchage sont illustrées Figure 4.

[0099] Conformément à la figure 3, le pigment thermochrome est incorporé préalablement dans la matrice thermoplastique ce qui constitue l'étape 1 dénommée réalisation du mélange maître. Durant l'étape 2, le mélange du mélange maître avec le matériau de base est réalisé, juste avant la fabrication du système de bouchage qui constitue l'étape 3.

[0100] La proportion de mélange maître dans le matériau de base est variable et typiquement inférieure à 20%. Toutefois, cette proportion peut varier selon la nature de la matrice polymère et du ou des pigment(s) thermochrome(s). La proportion la plus adaptée est facilement accessible à l'homme du métier, spécialiste de la transformation des matières plastiques.

[0101] Il convient de noter que la concentration en pigment dans le mélange maître est ajustée de façon à avoir la concentration souhaitée dans le mélange final constitué par le mélange maître et le matériau de base.

[0102] Grâce au système de bouchage thermochrome selon la présente invention, il est désormais possible de pouvoir constater de manière aisée (généralement une observation à l'œil nu) l'effraction dudit système de bouchage par exposition à une température voisine ou supérieure à la température de changement de couleur du pigment thermochrome incorporé dans le système de bouchage.

[0103] Ainsi, la présente invention concerne également, et selon un autre aspect, un procédé de contrôle d'effraction par exposition d'au moins une partie d'un système de bouchage tel qu'il vient d'être défini, à une température voisine ou supérieure à la température de virage du pigment thermochrome, caractérisé en ce que l'on effectue une comparaison de la couleur entre un système de bouchage témoin n'ayant pas été exposé à une température voisine ou supérieure à la température de virage du pigment thermochrome et un système de bouchage susceptible d'avoir été exposé au voisinage proche de ou au-delà de la dite température de virage du pigment thermochrome incorporé dans ledit système de bouchage.

[0104] Comme indiqué précédemment, on préfère que la comparaison des couleurs du témoin et du système de bouchage susceptible d'avoir été chauffé, soit visible à la lumière naturelle et à l'œil nu. Il peut toutefois être envisagé d'avoir recours à une lumière artificielle et/ou un appareil de mesure permettant de mettre en évidence le changement de couleur du pigment thermochrome au voisinage ou au-delà de la

température de virage dudit pigment. Il peut dans certains cas, s'avérer intéressant que le changement de couleur n'e soit pas visible directement et aisément par l'utilisateur.

5 [0105] L'invention concerne également tout matériau d'emballage constitué en sa totalité ou en partie d'une matière thermoplastique susceptible d'être soumise à une tentative d'effraction par élévation de la température, tels que les cols d'emballages cartonnés avec système de bouchage thermoplastique ou les bouchons thermoplastiques avec opercule métallique susceptibles d'être décollés par élévation de température.

10 [0106] L'invention concerne enfin les conteneurs et autres récipients munis d'un système de bouchage tel que défini dans la présente invention.

[0107] Le système de bouchage comprenant un moyen de contrôle d'effraction thermochrome selon l'invention sera avantageusement utilisé pour la fermeture de briques, bouteilles, et autres récipients destinés à recevoir des liquides, tels que jus de fruit, sodas, eau minérale, etc.

15 [0108] Selon un mode de réalisation préféré, le système de bouchage thermochrome comprend en outre un moyen de contrôle d'effraction mécanique comme défini précédemment, les moyens de contrôle d'effraction de type à bague et pontets étant tout particulièrement préférés.

20 [0109] Le système de bouchage selon la présente invention trouve une utilisation tout particulièrement adaptée dans le cas de bouteilles, notamment de bouteilles d'eau minérale. Dans ce cas, la bouteille est une bouteille d'eau minérale avec système de bouchage de type bouchon à vis avec bague et pontets frangibles dans lequel est incorporé au moins un pigment thermochrome de manière à former un système de bouchage thermochrome selon la présente invention.

25 Description des dessins et figures

[0110] Les figures 1, 2 et 3 représentent le procédé de l'invention consistant à incorporer un pigment thermochrome initialement inactif dans le système de bouchage, puis à le rendre actif.

30 [0111] La figure 4 représente le procédé de l'invention dans le cas de l'utilisation d'un monomère diacétylénique.

[0112] La figure 5 illustre le comportement en température d'un film polymère contenant le pigment thermochrome Pc élaboré selon le procédé de l'exemple 1.

[0113] La figure 6 illustre la stabilité en température (50°C) d'un film polymère contenant le pigment thermochrome Pc élaboré selon le procédé de l'exemple 1.

[0114] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention en présentant quelques uns des modes de réalisation de celle-ci. Les exemples ne doivent en aucun cas être
5 compris comme une quelconque limitation de la portée de l'invention, dont le champ de protection est défini par les revendications annexées.

Exemples

10 Exemple 1 :

[0115] Dans cet exemple le monomère dénommé Pc est utilisé. Il est d'abord testé seul, puis les différentes étapes concernant l'élaboration des bouchons thermochromes selon l'invention, décrites dans la figure 3 sont réalisées.

15 - Étude du comportement en température du pigment Pc.

- Avant irradiation

[0116] La température de fusion des pigments a été déterminée par analyse thermique différentielle (Differential Scanning Colorimetry (DSC) en langue anglaise) après plusieurs cycles de température.

20 [0117] Concernant le pigment Pc, les résultats des analyses DSC sont les suivants :

1 ^{er} cycle de température	25-100°C	Tf = 60°C
2 ^{ème} cycle de température	25-200°C	Tf = 63°C
3 ^{ème} cycle de température	25-250°C	Tf = 62°C
25 4 ^{ème} cycle de température	25-300°C	Tf = 62°C

[0118] Nous pouvons donc conclure, d'après ces études, à une bonne stabilité en température de ce composé thermochrome (avant irradiation).

- Après irradiation

30 [0119] Les films thermoplastiques dans lesquels sont incorporés les pigments thermochromes obtenus étant diffusifs, de par leur épaisseur et le caractère cristallin du thermoplastique, il n'est pas possible de caractériser de façon très quantitative leur changement de couleur avec la température. C'est pourquoi les pigments

thermochromes sont incorporés dans un film polymère transparent de type poly(acétate de vinyle) ("PVAc" dans la suite).

5 [0120] 20 mg du monomère Pc sont dissous dans une solution à 25% du polymère PVAc dans un mélange éthanol/eau (80/20). Le mélange est déposé en couche mince. Après évaporation du solvant, le pigment cristallise. Le film est ensuite irradié durant 5 secondes à 254 nm. Une couleur bleue apparaît.

[0121] La figure 5 illustre le changement de couleur du film polymère initialement bleu qui devient rose-orangé lorsque la température seuil est dépassée.

10 [0122] La stabilité temps-température des pigments thermochromes a été étudiée afin de s'assurer qu'aucun changement de couleur ne survient en dessous de la température de virage même pour des temps d'exposition très longs. Les films thermochromes de PVAc sont chauffés durant plusieurs jours à une température de 50 et 55°C. Les spectres en transmission des films sont enregistrés régulièrement afin de caractériser la couleur du film.

15 [0123] La figure 6 montre les spectres obtenus pour les films de PVAc portés à 50°C avant l'essai et après 45 jours, les courbes sont quasiment identiques ce qui traduit l'excellente stabilité du pigment thermochrome à 50°C. Des résultats similaires sont obtenus à 55°C.

20 - *Fabrication des systèmes de bouchage (bouchons)*

[0124] Le pigment Pc est utilisé pour élaborer des bouchons thermochromes selon l'invention.

- Étape a) : Fabrication du mélange maître

25 [0125] Une teneur finale en composé thermochrome de 1% est souhaitée. La proportion relative mélange maître/matériau de base choisie est de 10/90.

[0126] 10 g de mélange maître sont préparés en incorporant 1 g du thermochrome Pc dans 9 g de matrice PE Rigidex®. Les deux composants sont mélangés puis déposés en couche mince et refroidis à température ambiante.

30 [0127] Le mélange maître est ensuite réduit en petits granulés, soigneusement stockés à l'abri de la lumière.

- Étape b) : Élaboration des bouchons

[0128] Le mélange maître est utilisé pour fabriquer des bouchons. Il est mélangé au matériau de base de PE Rigidex®, dans la proportion 10/90. Les bouchons sont élaborés en utilisant une machine Billon, la température de transformation étant de 190°C.

- 5 **[0129]** Après élaboration des bouchons et repos de quelques jours, ils sont irradiés à 254 nm durant 5 secondes, 30 secondes et 1 minute pour générer des couleurs d'intensité différente.

- *Test d'effraction*

- 10 **[0130]** Après remplissage des bouteilles et fermeture par les bouchons préparés ci-dessus, ceux-ci sont plongés dans de l'eau à 65°C ou à une température supérieure à celle-ci, ce qui entraîne le changement de couleur instantané et irréversible attendu.

Exemple 2 :

- 15 **[0131]** Dans cet exemple le monomère Pc est utilisé. Toutes les étapes du procédé de la figure 4 sont réalisées comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape 1 dans laquelle la concentration en pigment thermochrome est modifiée.

- [0132]** Le pigment Pc est introduit dans la matrice thermoplastique PE Rigidex® aux concentrations de 0.2, 0.5, 1 et 2%. Plus la concentration en pigment est élevée,
20 plus le temps d'irradiation nécessaire pour générer une teinte bleue donnée est court.

Exemple 3 :

- [0133]** Dans cet exemple le monomère Pc est utilisé. Toutes les étapes du procédé de la figure 4 sont réalisées comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape
25 4 dans laquelle la durée d'irradiation est modifiée.

- [0134]** Augmenter la durée d'irradiation de 10 secondes à 1 minute conduit à une intensification de la teinte bleue laquelle passe d'un bleu pâle à un bleu nuit très sombre.

30 Exemple 4 :

- [0135]** Dans cet exemple le monomère Pc est utilisé. Toutes les étapes du procédé de la figure 4 sont réalisées comme dans l'exemple 1 à l'exception du temps de recristallisation du pigment.

[0136] Une irradiation immédiate après l'élaboration du bouchon n'entraîne pas de coloration.

Exemple 5 :

5 [0137] Dans cet exemple le monomère Pc est utilisé. Toutes les étapes du procédé de la figure 4 sont réalisées comme dans l'exemple 1.

[0138] On irradie durant 10 secondes à 254 nm, une couleur bleue intense apparaît. Après chauffage à 65°C, la matrice polymère devient rose orangé. Après 4 semaines, une légère atténuation de la couleur rose est observée.

10

Exemple 6 :

[0139] Dans cet exemple, le monomère Pc est utilisé. Toutes les étapes du procédé de la figure 4 sont réalisées comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape 1 durant laquelle un absorbeur UV Tinuvin P® (Ciba Geigy) est ajouté au mélange du
15 matériau de base et du thermochrome, à raison de 25% en poids par rapport au pigment thermochrome.

[0140] Les bouchons élaborés sont irradiés durant 30 secondes à 254 nm, une couleur bleue apparaît. Après chauffage à 65°C, le polymère devient rose orangé. Après 4 semaines, l'atténuation de couleur est plus faible que celle observée pour le
20 bouchon sans absorbeur UV.

Exemple 7 :

[0141] Dans cet exemple le monomère Ma01 est utilisé. Il est d'abord testé seul, puis les différentes étapes décrites dans la figure 4 sont réalisées.

25

- Étude du comportement en température du pigment Ma01.

- Avant irradiation

[0142] La température de fusion du pigment a été déterminée par DSC après
30 plusieurs cycles de température.

[0143] Concernant le pigment Ma01, les résultats des analyses DSC sont les suivants :

1^{er} cycle de température 25-200°C Tf = 86°C

2^{ème} cycle de température 25-250°C Tf = disparition du pic

Le pigment Ma01 est donc endommagé à haute température.

- Après irradiation

5 [0144] 200 mg d'une solution à 15% de Ma01 dans du dichlorométhane sont mélangés à 100 mg d'une solution à 30% en poids de la résine Hostaflex[®] CM131 (Société UCB) dans l'acétone. Après dépôt en couche mince et évaporation du solvant, le pigment cristallise. La polymérisation du film à 254 nm pendant 5 secondes conduit à la coloration du film en rouge.

10 [0145] Lorsque le film est porté à 80°C, il prend instantanément une couleur noire.

- *Fabrication des systèmes de bouchage (bouchons)*

[0146] Le pigment Ma01 est utilisé pour élaborer des bouchons thermochromes selon l'invention.

15

- Étape a) : Fabrication du mélange maître

[0147] Une teneur finale en composé thermochrome de 3% est souhaitée. La proportion relative mélange maître /matériau de base choisie est de 20/80.

20 [0148] 10 g de mélange maître sont donc élaborés en incorporant 1,5 g du thermochrome Ma01 dans 8,5 g de matrice Rigidex[®]. Les deux composants sont mélangés, le mélange obtenu est déposé en couche mince puis refroidi à température ambiante.

[0149] Le mélange maître est ensuite réduit en petits granulés, soigneusement conservés à l'abri de la lumière.

25

- Étape b) : Élaboration des bouchons

30 [0150] Le mélange maître est utilisé pour fabriquer des bouchons. Il est mélangé au matériau de base PE Rigidex[®], dans la proportion 20/80. Les bouchons sont élaborés en utilisant une machine Billion, la température de transformation étant de 190°C.

[0151] Après élaboration des bouchons et repos durant quelques jours, ils sont irradiés à 254 nm durant 5 minutes, ce qui conduit à l'apparition d'une couleur rouge très intense.

- *Test d'effraction*

[0152] Après remplissage des bouteilles et fermeture par les bouchons préparés ci-dessus, ceux-ci sont plongés dans de l'eau à 85°C ou à une température supérieure à celle-ci, ce qui entraîne le changement de couleur instantané et irréversible attendu. Le bouchon prend une teinte quasi noire.

Exemple 8 :

[0153] Dans cet exemple le monomère Ma02 est utilisé. Il est d'abord testé seul puis les différentes étapes décrites dans la figure 4 sont réalisées.

- Étude du comportement en température du pigment Ma02.

- Avant irradiation

[0154] La température de fusion du pigment a été déterminée par DSC après plusieurs cycles de température.

[0155] Concernant le pigment Ma02, les résultats des analyses DSC sont les suivants :

1 ^{er} cycle de température	25-200°C	Tf = 84°C
2 ^{ème} cycle de température	25-250°C	Tf = 80°C

Le pigment Ma02 présente une meilleure résistance à la température que le pigment Ma01.

- Après irradiation

[0156] 200 mg d'une solution à 15% de Ma02 dans du dichlorométhane sont mélangés à 100 mg d'une solution à 30% en poids de la résine Hostaflex CM131 dans l'acétone. Après dépôt en couche mince et évaporation du solvant, le pigment cristallise. La polymérisation du film à 254 nm pendant 5 secondes conduit à la coloration du film en rouge.

[0157] Lorsque le film est porté à 80°C, il prend instantanément une couleur noire.

- *Fabrication des systèmes de bouchage (bouchons)*

[0158] Le pigment Ma02 est utilisé pour élaborer des bouchons thermochromes selon l'invention.

- Étape a) : Fabrication du mélange maître

5 [0159] Une teneur finale en composé thermochrome de 3% est souhaitée. La proportion relative mélange maître /matériau de base choisie est de 20/80.

[0160] 10 g de mélange maître sont donc élaborés en incorporant 1,5 g du thermochrome Ma02 dans 8,5 g de matrice Rigidex®. Les deux composants sont mélangés, le mélange obtenu est déposé en couche mince puis refroidi à température
10 ambiante.

[0161] Le mélange maître est alors réduit en petits granulés, soigneusement conservés à l'abri de la lumière.

- Étape b) : Élaboration des bouchons

15 [0162] Le mélange maître est utilisé pour fabriquer les bouchons. Il est mélangé au matériau de base PE Rigidex®, dans la proportion 20/80. Les bouchons sont élaborés en utilisant une machine Billion, la température de transformation étant de 190°C.

[0163] Après élaboration des bouchons et repos durant quelques jours, ils sont
20 irradiés à 254 nm durant 5 minutes, ce qui conduit à l'apparition d'une couleur rouge très intense.

- *Test d'effraction*

[0164] Après remplissage des bouteilles et fermeture par les bouchons préparés
25 ci-dessus, ceux-ci sont plongés dans de l'eau à 85°C, ce qui entraîne le changement de couleur instantané et irréversible attendu. Le bouchon prend une teinte quasi-noire.

Exemple 9 :

30 [0165] Dans cet exemple, toutes les étapes du procédé de la figure 4 sont réalisées comme dans l'exemple 1, à l'exception de la nature du pigment thermochrome utilisé qui est le pigment Tc.

[0166] Après élaboration du bouchon, celui-ci est alors soumis à une irradiation UV à 254 nm pendant 10 secondes. Une couleur bleue intense apparaît. Lorsque le bouchon est porté à 55°C, il change irréversiblement de couleur en passant du bleu au rose.

5

Exemple 10 :

- Encapsulation du pigment thermochrome.

[0167] Description du procédé d'encapsulation du pigment Pc par polymérisation
10 interfaciale.

Ingrédients : 17 g solution aqueuse 10% PVAc.

1 g de Pc.

0,5 g de Desmodur N3200®

[0168] Après dissolution du pigment Pc à 90°C dans la solution aqueuse,
15 l'isocyanate est ajouté. Le mélange est émulsifié à 20 000 tr/min puis est transféré dans un bécher et ensuite maintenu sous agitation magnétique à 1 000 tr/min à la même température. 4 g d'une solution de Dabco à 2% et 3,5 g de solution à 2% d'éthylène diamine sont alors ajoutés. La réaction se poursuit durant 1 heure. Des capsules sont récupérées par filtration puis irradiées, ce qui conduit à l'apparition d'une
20 couleur bleue.

[0169] Le pigment thermochrome encapsulé et non activé peut être ensuite incorporé, par exemple, dans un mélange maître, comme décrit dans l'exemple 1 (étapes a) et b)) pour préparation de bouchons thermochromes selon l'invention.

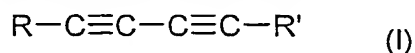
REVENDEICATIONS

5 1. Système de bouchage avec moyen de contrôle d'effraction
thermochrome, ledit système de bouchage comprenant une matrice polymère
thermoplastique dans laquelle est incorporé au moins un pigment thermochrome dont
la couleur est susceptible d'être modifiée irréversiblement après exposition d'au moins
une partie dudit système de bouchage au voisinage proche ou au-delà d'une
10 température seuil, caractérisé en ce que ladite température seuil correspond à la
température minimale à laquelle doit être chauffé le système de bouchage objet de
l'invention pour le rendre suffisamment malléable pour être retiré puis remis en place
ultérieurement, sans toutefois provoquer un quelconque dommage audit système de
bouchage.

15 2. Système de bouchage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
pigment thermochrome est inactif vis-à-vis de la température lors de toutes les phases
de fabrication du système de bouchage, et est ensuite rendu actif par un procédé
d'activation après élaboration du système de bouchage.

20 3. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le composé thermochrome est choisi parmi les
composés de type diacétylénique.

25 4. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que, avant activation, le pigment thermochrome est un
composé ou un mélange de composés diacétyléniques de formule générale (I) :



30 dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent, indépendamment
l'un de l'autre, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, saturée ou totalement ou
partiellement insaturée, éventuellement interrompue et/ou comportant à son extrémité
un ou plusieurs cycles, hétérocycles et hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote et
soufre, ces hétéroatomes, qui peuvent être liés entre eux, formant éventuellement des

groupes ou fonctionnalités, telles que par exemple, ester, amide, éther, carboxy, hydroxy, amine, etc., R et R' pouvant en outre former ensemble un cycle avec les atomes de carbone qui les portent.

5 5. Système de bouchage selon la revendication 4, caractérisé en ce que, avant activation, le pigment thermochrome est un composé ou un mélange de composés diacétyléniques de formule (I), dans laquelle R et R' ne sont jamais simultanément des groupements alkyle.

10 6. Système de bouchage selon la revendication 5, caractérisé en ce que, avant activation, le pigment thermochrome est choisi parmi l'acide pentacos-10,12-diynoïque, l'acide tricos-10,12-diynoïque, le 2,4-hexadiyn-1,6-bis(n-hexyluréthane), son mélange avec le 2,4-hexadiyn-1-hexyl-6-pentyluréthane en proportion 90/10, ainsi que les mélanges de ces composés.

15 7. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la matrice comprend en outre un inhibiteur de polymérisation (absorbeur UV, HALS « Hindered Amine Light Stabilizer »).

20 8. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de pigment thermochrome dans le système de bouchage est avantageusement comprise entre 0,1 et 10% en poids et préférentiellement entre 0,2 et 1,5% en poids.

25 9. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pigment thermochrome est encapsulé avant d'être incorporé dans la matrice.

30 10. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice thermoplastique est choisie parmi le polyéthylène, le polypropylène, leurs copolymères, ainsi que les mélanges de ces polymères et/ou copolymères.

11. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une partie seulement du système de bouchage contient le pigment thermochrome.

5 12. Système de bouchage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est propre à changer de couleur irréversiblement pour une température comprise entre 50 et 100°C, avantageusement entre 60°C et 100°C, préférentiellement entre 60 et 70°C.

10 13. Système de bouchage selon la revendication 12, caractérisé en ce que le changement de couleur opère sur une gamme de températures de 20°C, préférentiellement de 10°C, plus préférentiellement de 1 ou 2°C autour de la zone de virage.

15 14. Système de bouchage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le changement de couleur opère en moins de 30 secondes, préférentiellement en moins d'une seconde, dans la gamme de températures de virage.

20 15. Système de bouchage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un ou plusieurs autres moyens de contrôle d'effraction mécanique.

25 16. Système de bouchage selon la revendication 15, caractérisé en ce que le moyen de contrôle d'effraction mécanique est un bouchon muni d'un pas de vis et relié à une bague par l'intermédiaire de pontets frangibles.

30 17. Utilisation d'au moins un pigment thermochrome pour l'élaboration d'un système de bouchage tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que le système de bouchage comprend en outre un moyen de contrôle d'effraction mécanique.

19. Procédé de préparation d'un système de bouchage tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) incorporation dans la matrice polymère dudit système de bouchage d'au moins un pigment thermochrome sous forme inactive ;
- b) mise en forme du système de bouchage ; et
- c) activation du pigment thermochrome.

20. Procédé selon la revendication 19, comprenant en outre une étape de cristallisation du pigment après la mise en forme du système de bouchage.

21. Procédé selon la revendication 19 ou la revendication 20, dans lequel l'incorporation du ou des pigment(s) thermochrome(s) dans la matrice polymère s'effectue par l'intermédiaire d'un mélange maître, lequel est ensuite mélangé à la matrice polymère pour élaboration du système de bouchage.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans lequel l'étape de mise en forme fait appel à des techniques choisies parmi l'extrusion, l'injection et le moulage par injection.

20

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, dans lesquels le système de bouchage est mis en forme par la technique de bi-injection.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, dans lequel l'étape d'activation est une étape de photopolymérisation à haute énergie.

25

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, dans lequel l'étape d'activation est une étape d'irradiation UV.

30

26. Procédé de contrôle d'effraction par exposition d'au moins une partie d'un système de bouchage selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, ou obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 19 à 25, à une température voisine ou supérieure à la température de virage du pigment thermochrome, caractérisé en ce que l'on effectue une comparaison de la couleur

entre un système de bouchage témoin n'ayant pas été exposé à une température voisine ou supérieure à la température de virage du pigment thermochrome et un système de bouchage susceptible d'avoir été exposé au voisinage proche de ou au-delà de la dite température de virage du pigment thermochrome incorporé dans ledit système de bouchage.

27. Conteneur muni d'un système de bouchage selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, ou obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 19 à 25.

10

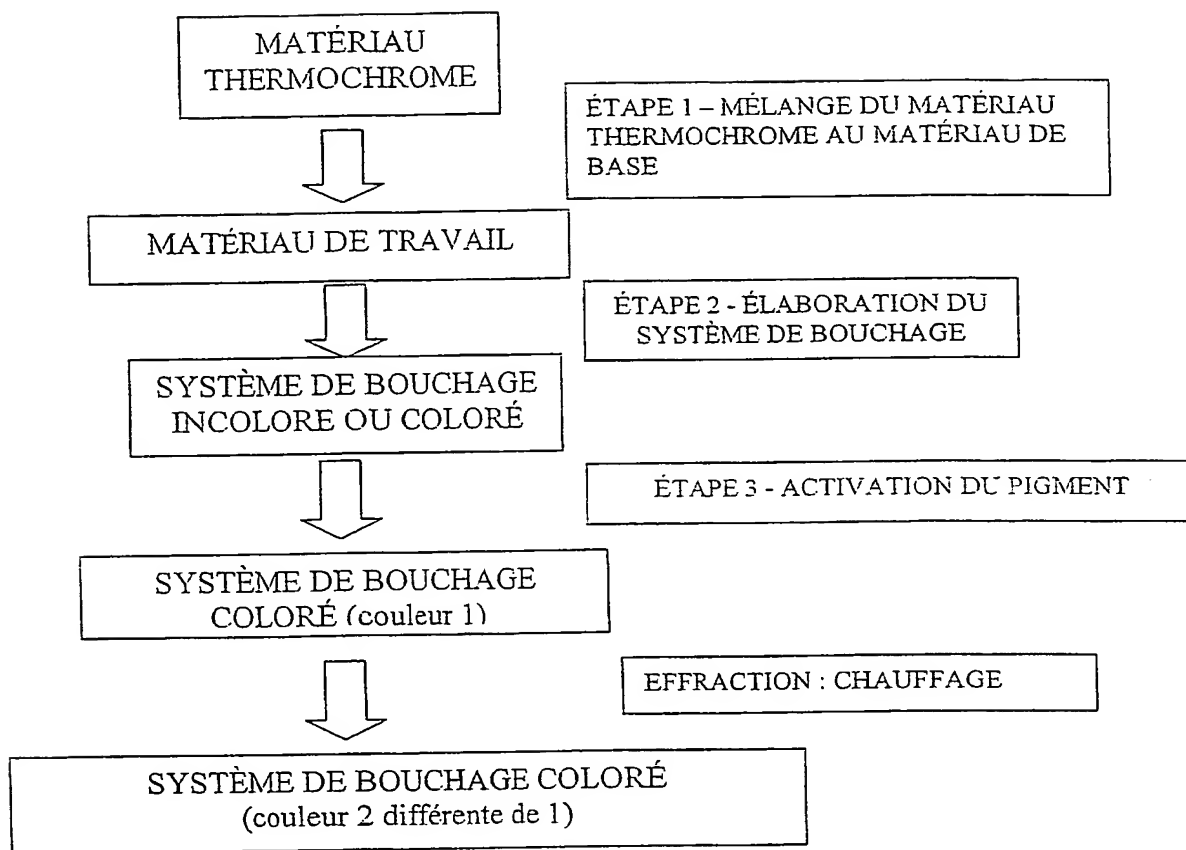
28. Conteneur selon la revendication 27 qui est une bouteille dont le système de bouchage tel que défini dans l'une quelconques des revendications 1 à 16 est de type bouchon à vis avec bague et pontets frangibles.

15

29. Conteneur selon la revendication 27 ou la revendication 28 qui est une bouteille d'eau minérale.

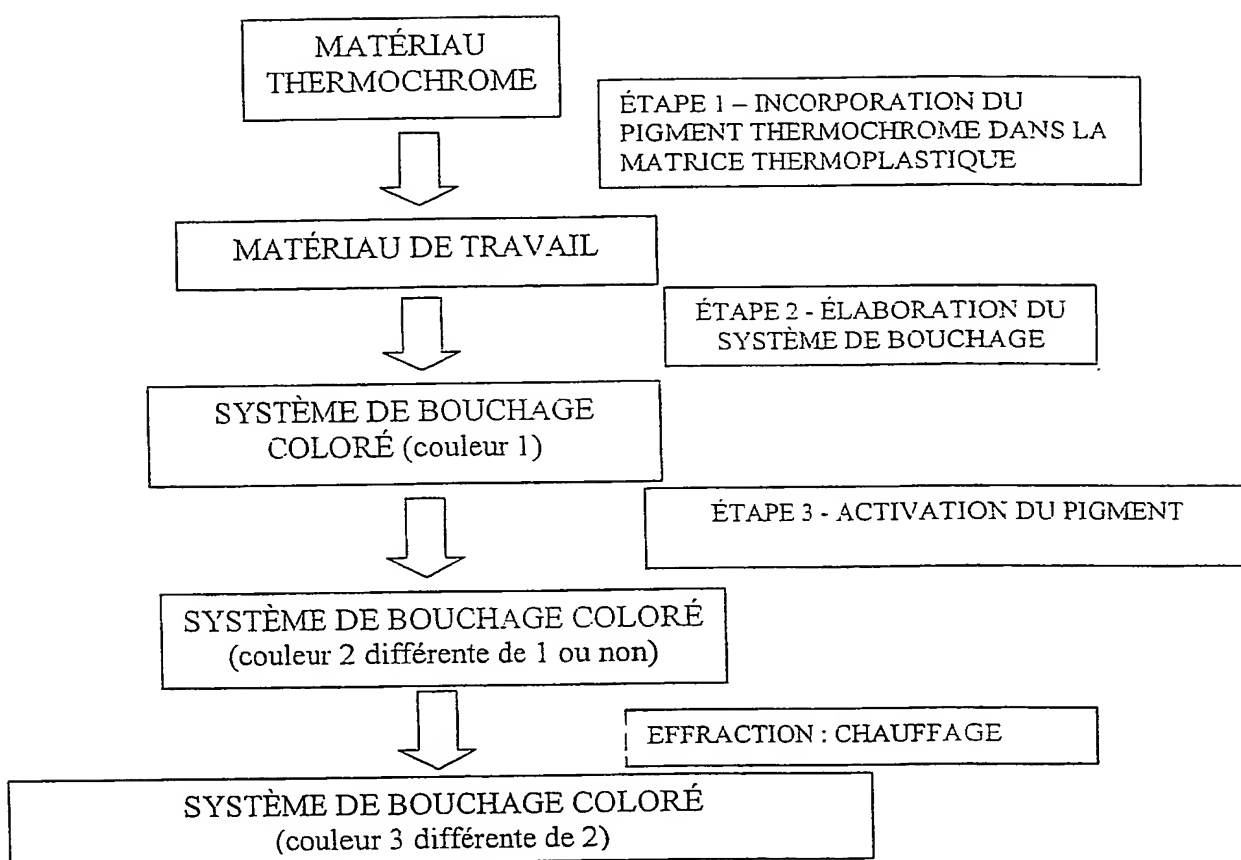
1/6

Figure 1



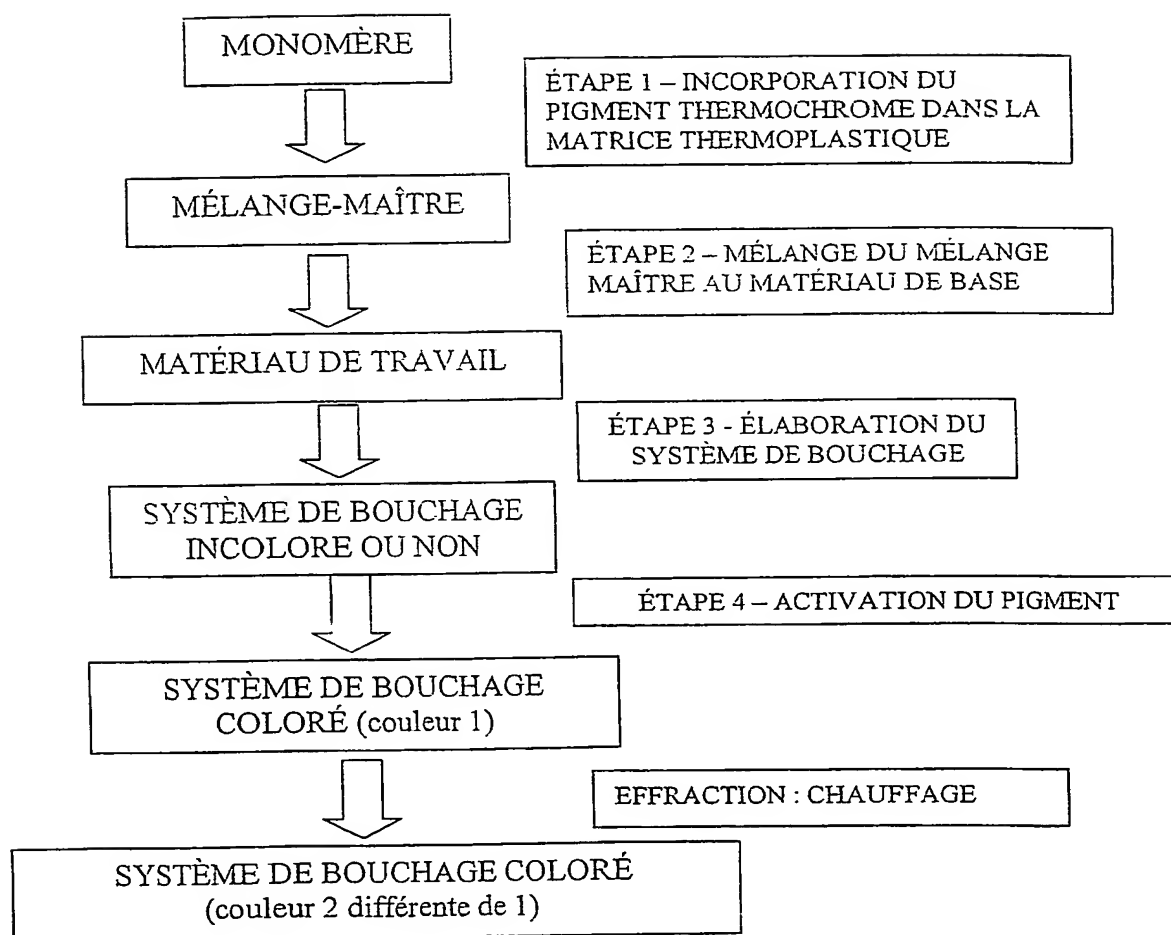
2/6

Figure 2



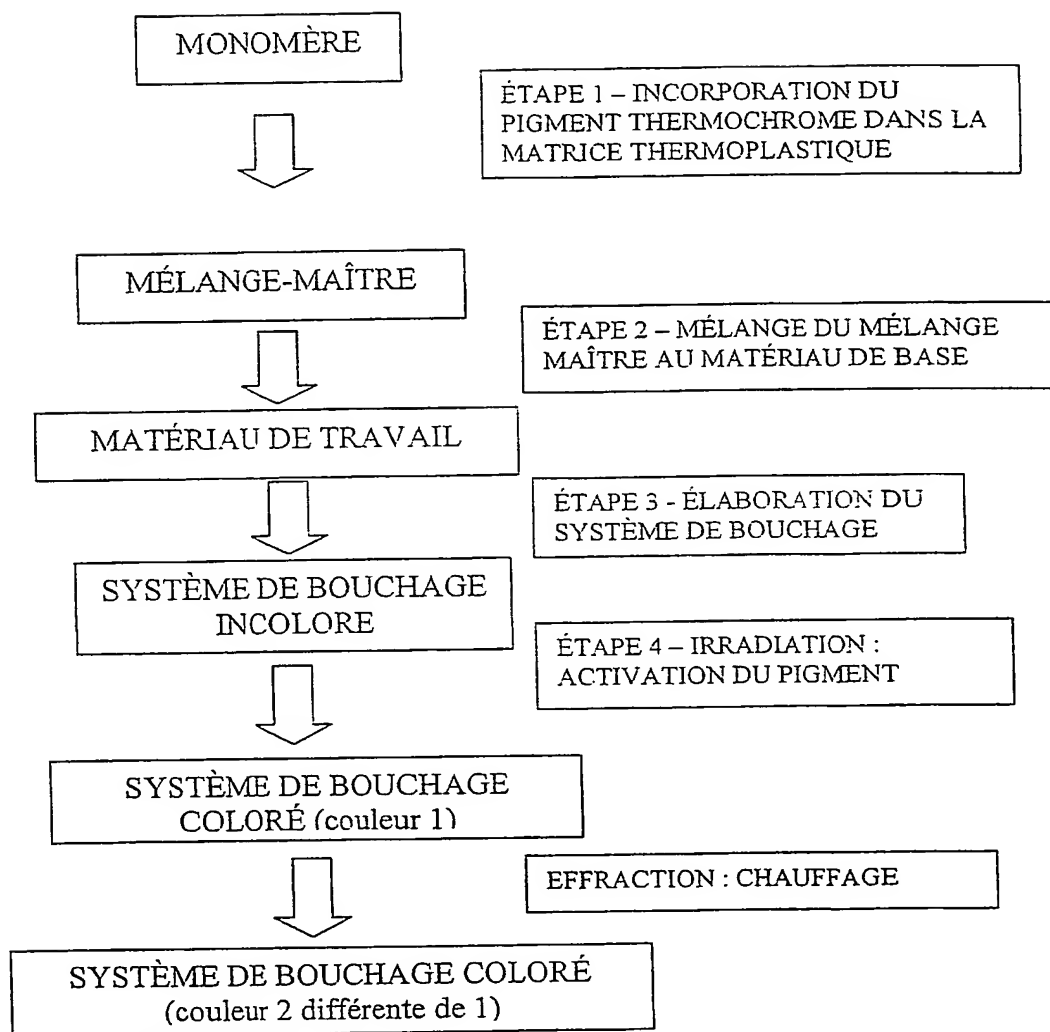
3/6

Figure 3



4/6

Figure 4



5/6

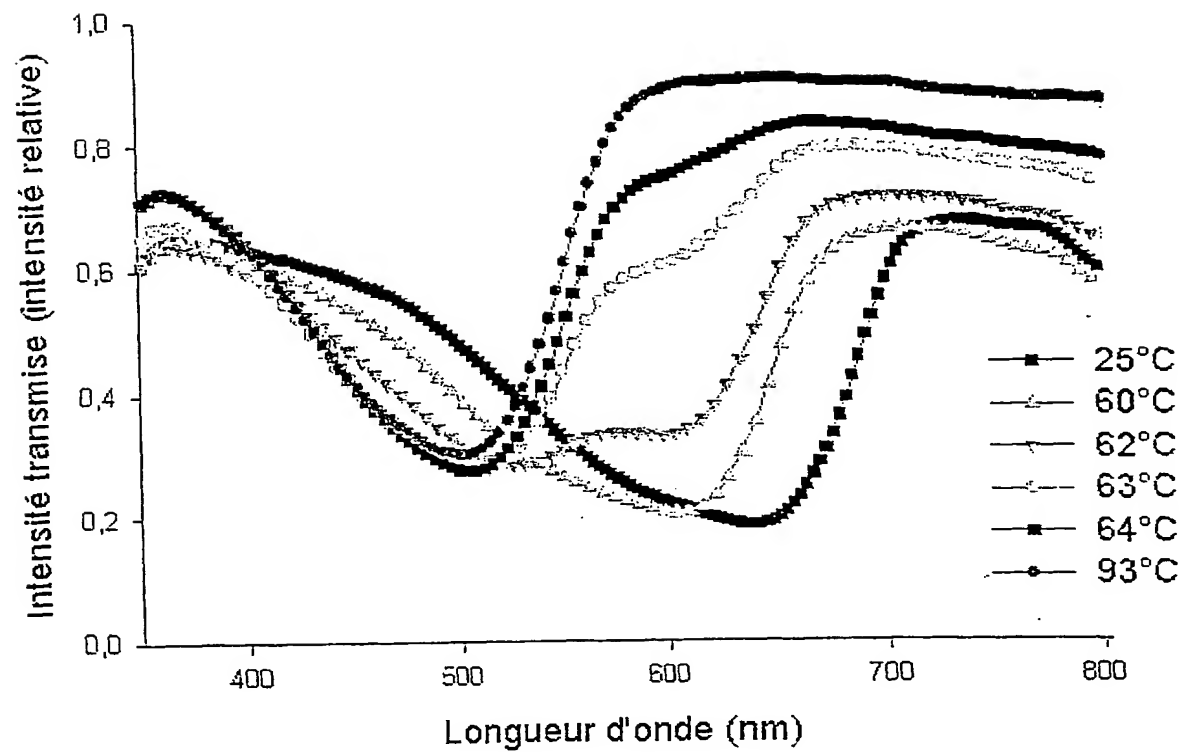


Figure 5 : virage du pigment thermochrome Pc – exemple 1

6/6

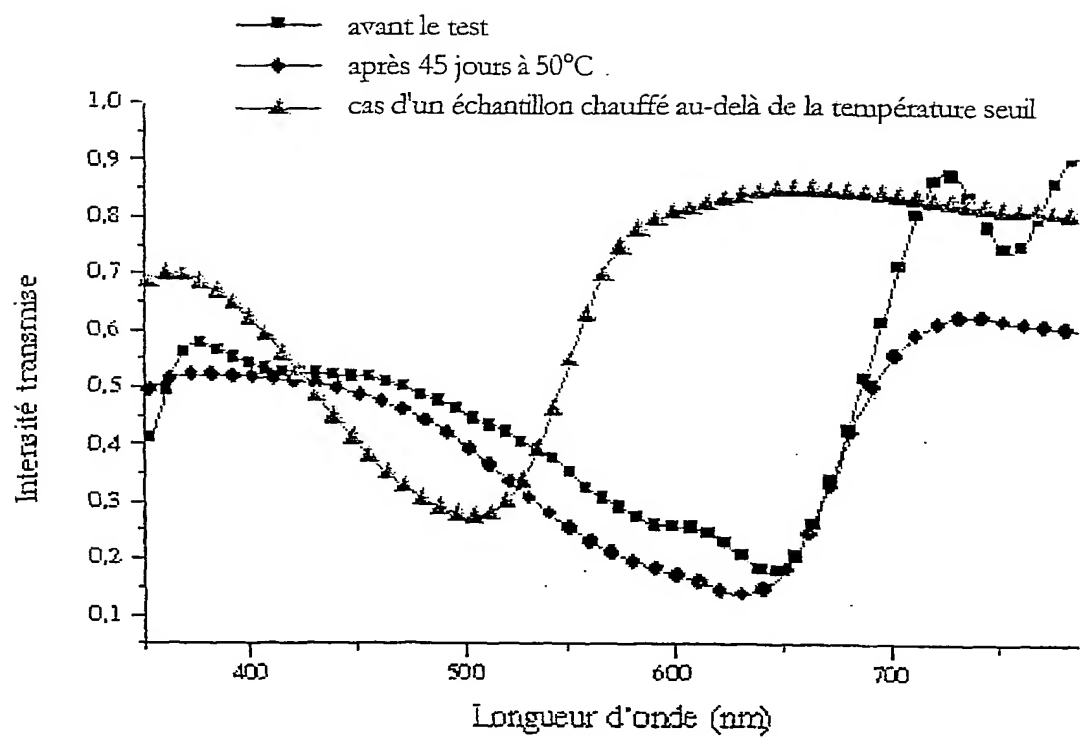


Figure 6 : stabilité de la couleur à 50°C – Pigment thermochrome Pc – Exemple 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inter national Application No
 PCT/FR2004/003346

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 G01K11/00 B65D79/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B65D G01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/127416 A1 (SALAZAR-LEAL RITA LORENA) 10 July 2003 (2003-07-10)	1, 17, 19, 26, 27
Y	paragraph '0011! - paragraph '0035!; figures 1, 2	2-16, 18, 20-25, 28, 29
X	US 2002/051861 A1 (JENNINGS ANTONY BRIAN) 2 May 2002 (2002-05-02)	1, 17, 19, 26, 27
Y	paragraphs '0009! - '0011! EP 0 248 688 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 9 December 1987 (1987-12-09)	2-16, 18, 20-25, 28, 29
	page 1, line 1 - page 2, line 26 page 5, line 1 - page 7, line 29 ----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2005

Date of mailing of the international search report

06/05/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bevilacqua, V

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003346

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003127416	A1	10-07-2003	NONE	
US 2002051861	A1	02-05-2002	GB 2331256 A	19-05-1999
			AU 2816200 A	14-09-2000
			EP 1152957 A1	14-11-2001
			WO 0050310 A1	31-08-2000
EP 0248688	A	09-12-1987	FR 2598225 A1	06-11-1987
			AT 72328 T	15-02-1992
			DE 3776409 D1	12-03-1992
			EP 0248688 A1	09-12-1987
			ES 2032300 T3	01-02-1993
			WO 8706692 A1	05-11-1987
			GR 3003913 T3	16-03-1993
			JP 1500128 T	19-01-1989
			US 5085801 A	04-02-1992
WO 02055405	A	18-07-2002	WO 02055405 A1	18-07-2002
			CA 2434503 A1	18-07-2002
			CN 1491172 A	21-04-2004
			EP 1365972 A1	03-12-2003
			JP 2004520239 T	08-07-2004
			US 2004076777 A1	22-04-2004
US 4957949	A	18-09-1990	JP 2034638 A	05-02-1990
			JP 1115947 A	09-05-1989
			JP 2519484 B2	31-07-1996
JP 02034638	A	05-02-1990	US 4957949 A	18-09-1990

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003346

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/055405 A (MILLER MARCEL ; BAYSS GEORGE LEONARD (AU); NOSHMEILL PTY LTD (AU)) 18 July 2002 (2002-07-18) page 1, line 25 - page 2, line 17; figures 2,3 -----	1-29
A	US 4 957 949 A (KAMADA MASAYASU ET AL) 18 September 1990 (1990-09-18) column 1, line 54 - line 61 -----	1-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0141, no. 88 (C-0710), 17 April 1990 (1990-04-17) & JP 02 034638 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSHOKU), 5 February 1990 (1990-02-05) abstract -----	1-29

DECI AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No

PCT/FR2004/003346

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 02/055405 A (MILLER MARCEL ; BAYSS GEORGE LEONARD (AU); NOSHMELL PTY LTD (AU)) 18 juillet 2002 (2002-07-18) page 1, ligne 25 - page 2, ligne 17; figures 2,3	1-29
A	US 4 957 949 A (KAMADA MASAYASU ET AL) 18 septembre 1990 (1990-09-18) colonne 1, ligne 54 - ligne 61	1-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0141, no. 88 (C-0710), 17 avril 1990 (1990-04-17) & JP 02 034638 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSHO:KK), 5 février 1990 (1990-02-05) abrégé	1-29

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003346

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01K11/00 B65D79/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B65D G01K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X Y	US 2003/127416 A1 (SALAZAR-LEAL RITA LORENA) 10 juillet 2003 (2003-07-10) alinéa '0011! - alinéa '0035!; figures 1,2	1,17,19, 26,27 2-16,18, 20-25, 28,29
X	US 2002/051861 A1 (JENNINGS ANTONY BRIAN) 2 mai 2002 (2002-05-02) alinéas '0009! - '0011!	1,17,19, 26,27
Y	EP 0 248 688 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 9 décembre 1987 (1987-12-09) page 1, ligne 1 - page 2, ligne 26 page 5, ligne 1 - page 7, ligne 29 ----- -/--	2-16,18, 20-25, 28,29



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bevilacqua, V

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der Internationale No
PCT/FR2004/003346

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003127416	A1	10-07-2003	AUCUN	
US 2002051861	A1	02-05-2002	GB 2331256 A AU 2816200 A EP 1152957 A1 WO 0050310 A1	19-05-1999 14-09-2000 14-11-2001 31-08-2000
EP 0248688	A	09-12-1987	FR 2598225 A1 AT 72328 T DE 3776409 D1 EP 0248688 A1 ES 2032300 T3 WO 8706692 A1 GR 3003913 T3 JP 1500128 T US 5085801 A	06-11-1987 15-02-1992 12-03-1992 09-12-1987 01-02-1993 05-11-1987 16-03-1993 19-01-1989 04-02-1992
WO 02055405	A	18-07-2002	WO 02055405 A1 CA 2434503 A1 CN 1491172 A EP 1365972 A1 JP 2004520239 T US 2004076777 A1	18-07-2002 18-07-2002 21-04-2004 03-12-2003 08-07-2004 22-04-2004
US 4957949	A	18-09-1990	JP 2034638 A JP 1115947 A JP 2519484 B2	05-02-1990 09-05-1989 31-07-1996
JP 02034638	A	05-02-1990	US 4957949 A	18-09-1990

BEST AVAILABLE COPY